

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-078028

(43)Date of publication of application : 22.03.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 06-229038

(71)Applicant : AQUEOUS RES:KK

(22)Date of filing : 31.08.1994

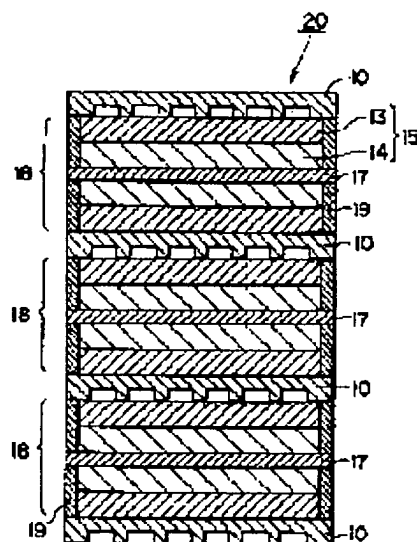
(72)Inventor: DOGOSHI HITOSHI

(54) SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To satisfy both of gas seal between unit cells and reduction of current collecting resistance by filling a gap between a separator and an electrolyte film with a thermosetting resin molding in the surrounding of a gas diffusion electrode.

CONSTITUTION: A groove-formed separator 10 and a gas diffusion layer 13 faced through resin paste are baked in a nitrogen atmosphere for integrally bonding them. A gas reaction layer 14 is formed on the side opposite to the separator 10 of the gas diffusion layer 13 to obtain a electrode chamber structure 15. A sealing agent molding made of phenol resin is arranged in the periphery of a gas diffusion electrode comprising the gas diffusion layer 13 and the gas reaction layer 14. A solid polymer electrolyte film 17 is interposed between the electrodes of the electrode chamber structure 15, and an optional number of unit cells are stacked and they are set in a pressing fixture. The pressing fixture is put in a heating furnace to heat and fasten the unit cell assembly. The sealing agent molding is softened in pasty state and a gap between the gas diffusion electrode and the polymer electrolyte film 17 is completely filled. The temperature of the heating furnace is lowered, and phenol resin is cured to obtain a solid polymer electrolyte fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP-A No.08-078028

A molded sealing agent having a shape of letter (thermosetting resin sheet) is formed in advance.

A single cell is formed by arranging a molded sealing agent having both sides coated with the aforementioned resin paste at a circumferential part of a surface of a polymer electrolyte film and, at the same time, arranging a gas diffusion electrode having the aforementioned polar chamber structure at a central of a film surface, so that the gas diffusion electrode is accommodated in a central opening of the thermosetting sheet.

By placing this laminate in a furnace heated to a softening temperature of a thermosetting resin sheet (100 to 150°C or higher), the thermosetting sheet itself and a resin paste coated thereon are softened into the flowing state, contacted closely with a circumferential part of the gas diffusion electrode, and are filled between a separator and an electrolyte film. After completion of heating, as the material is allowed to cool, a resin paste is cured to obtain a molded thermosetting resin.

On the other hand, the aforementioned phenol resin paste was coated on a mold of letter form having an outer frame of 120mm × 120mm, and an inner frame of 100mm × 100mm, and dried at 150°C to mold into a sheet having a thickness of around 1.0mm, whereby, a molded sealing agent 16 with a phenol resin was formed.

The aforementioned phenol resin paste as an adhesive was coated

on both sides of this molded sealing agent 16, pre-dried by allowing to stand at room temperature, and arranged at a circumferential edge of a gas diffusion electrode and, at the same time, a solid polymer electrolyte film 17 is held between electrodes of the thus obtained polar chamber structure 15 to laminate an arbitrary number of single cells, which was set on a placing equipment (Fig.3 and Fig.4).

The pressure equipment on which a laminate was set was disposed in a heating furnace, and was heated and pressed at about 150°C for 1 hour under a pressure of an applied load of 2.5kg/cm².

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-78028

(43)公開日 平成8年(1996)3月22日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| H 0 1 M 8/02 | E | 9444-4K | | |
| | S | 9444-4K | | |
| 4/88 | C | | | |
| 8/10 | | 9444-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 6 頁)

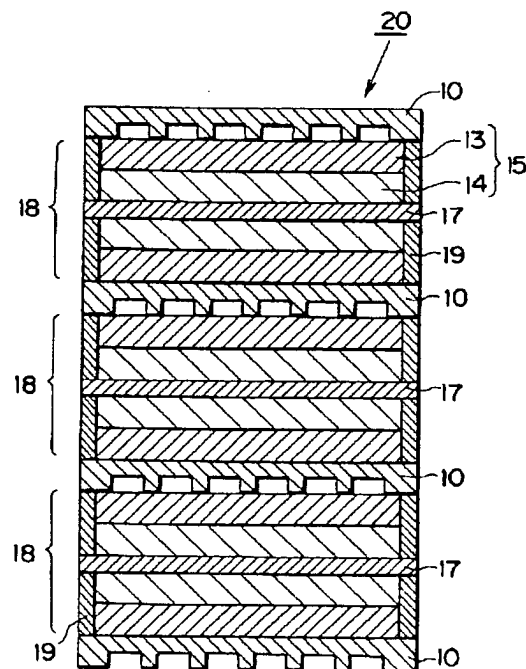
| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平6-229038 | (71)出願人 | 591261509 株式会社エクス・リサーチ 東京都千代田区外神田2丁目19番12号 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)8月31日 | (72)発明者 | 堂腰 仁 東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株 式会社エクス・リサーチ内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 ▲桑▼原 史生 |

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質燃料電池およびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 各単セル内におけるガスシールを確実にすると共に集電抵抗を低減させ、かつ、治具による締付を不要化する、単セルと溝付きセパレータとが交互に積層されてなる固体高分子電解質燃料電池。

【構成】 単セル18は、ガス拡散電極15が高分子電解質膜17の膜面の中央部に接合され、かつ、高分子電解質膜17の膜面の周縁部にはガス拡散電極15を囲繞しつつセパレータ10と高分子電解質膜17との間を充填してガスシールする熱硬化性樹脂シール剤19が設けられている。ガス拡散電極15間に高分子電解質膜17が挟持されてなる単セル18と、ガス拡散電極15の一方に燃料ガスを他方に酸化剤ガスを供給する溝付きセパレータ10とが交互に積層されてなる固体高分子電解質燃料電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス拡散電極間に高分子電解質膜が挟持されてなる単セルと、前記ガス拡散電極の一方に燃料ガスを他方に酸化剤ガスを供給する溝付きセパレータとが交互に積層されてなる固体高分子電解質燃料電池において、前記単セルは、前記ガス拡散電極が前記高分子電解質膜の膜面の中央部に接合され、かつ、前記高分子電解質膜の膜面の周縁部には前記ガス拡散電極を囲繞しつつ前記セパレータと前記高分子電解質膜との間を充填してガスシールする熱硬化性樹脂シール剤が設けられてなることを特徴とする固体高分子電解質燃料電池。

【請求項2】 前記ガス拡散電極が、前記燃料ガスおよび前記酸化剤ガスを拡散させる空孔を有する多孔質基材からなるガス拡散層と、前記ガス拡散層に隣接して前記燃料ガスおよび前記酸化剤ガスを電池反応させるために前記高分子電解質膜に接して設けられるガス反応層とからなり、前記ガス拡散層が接着剤の炭化により前記溝付きセパレータに接合一体化されて極室構造体を形成していることを特徴とする請求項1の固体高分子電解質燃料電池。

【請求項3】 溝付きセパレータとガス拡散層とを接着剤を介して窒素雰囲気中で焼成して前記接着剤を炭化することによってこれら溝付きセパレータとガス拡散層とを接合一体化し、前記ガス拡散層上にガス反応層を形成してガス拡散電極とし、このようにして前記セパレータと前記ガス拡散電極とからなる極室構造体を複数作成し、高分子電解質膜の膜面中央に前記ガス拡散電極を配置すると共に前記高分子電解質膜の膜面周縁部に前記ガス拡散電極を囲繞するように熱硬化性樹脂を配置して、前記高分子電解質膜を二つの前記極室構造体の間に挟んで積層し、得られた積層体を前記熱硬化性樹脂の軟化温度以上に加熱した炉内において圧接することにより、該熱硬化性樹脂を前記ガス拡散電極の周側部に密接させ、かつ、前記セパレータと前記高分子電解質膜との間に充填させ、その後放冷することによって前記熱硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする固体高分子電解質燃料電池の製造方法。

【請求項4】 前記熱硬化性樹脂から口の字形のシール剤成形体を作成し、このシール剤成形体を前記高分子電解質膜の膜面周縁部に配置することを特徴とする請求項3の固体高分子電解質燃料電池の製造方法。

【請求項5】 前記熱硬化性樹脂を前記ガス拡散電極以上の厚さとして前記高分子電解質膜の膜面周縁部に配置し、前記積層体の加熱圧接時に軟化してペースト状とされた前記熱硬化性樹脂を前記セパレータと前記高分子電解質膜との間に流動させて充填させることを特徴とする請求項3または4の固体高分子電解質燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体高分子電解質燃料電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質燃料電池は小型かつ高電流密度が得られるため、各種分野において小型電源としての有効利用が期待されている。

【0003】固体高分子電解質燃料電池は、一般に、高出力を得るために、単セルを直列に積層した燃料電池積層体として提供されるが、燃料電池積層体の設計においては、(1)各単セル内のセパレータおよび電解質膜間に生じる隙間をガスシールすること、および(2)各単セル内における構成部材間の密着性を向上させて集電抵抗を低減するために、適切な外部圧を加えること、が考慮されなければならない。

【0004】前者は、セパレータと電解質膜の間の隙間を通して反応ガスが外部に漏洩すると、燃料電池の効率低下を来すのみならず、燃料ガスである水素と酸化ガスである酸素との爆発的反応を誘発する恐れがあり、このような問題を未然に回避するために要請される。このために用いられるシール材には緻密性かつ弾力性が必要とされるため、従来よりフッ素系樹脂が該シール材として一般に用いられている(たとえば特開平5-283093号公報参照)。

【0005】また、後者の要請を満たすために、従来は、積層体の上下を締付板で挟み、さらに締付板を貫通する4本のタイロッドを各々ナットで締め付ける方法が提案されている(特開昭62-136776号公報第1図参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来のシール材として用いられているフッ素系樹脂は、その厚さ選定が容易であるという利点を有する反面、わずかな隙間を完全にガスシールすることが困難であった。ガスシール性をさらに向上させるために、ホットプレスによりシール材を圧縮変形させる方法が提案されているが、フッ素系樹脂を変形させるためには300℃以上もの高温を加えなければならない、シール材と高分子電解質膜とを同時に加熱すると電解質膜が熱劣化を起こす恐れがある。

【0007】また、外部圧を加えるために締付板、タイロッド、ナット等の治具を用いることは、積層体全重量を増大させるだけでなく、各締付部の締付圧を均一にすることが困難であって、各単セルの部位間での接触ムラに起因して発電効率を低下させるという問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑み、各単セル内における確実なガスシールおよび適切な外部圧による集電抵抗の低減の双方を満足させ、かつ、治具による締付を不要化することのできる新規な構成の固体高分子電解質燃料電池の積層体を提供することを目的とする。

【0009】この目的を達成するため、本発明による固体高分子電解質燃料電池は、ガス拡散電極間に高分子電解質膜が挟持されてなる単セルと、前記ガス拡散電極の一方に燃料ガスを他方に酸化剤ガスを供給する溝付きセバレータとが交互に積層されてなるものにおいて、前記単セルは、前記ガス拡散電極が前記高分子電解質膜の膜面の中央部に接合され、かつ、前記高分子電解質膜の膜面の周縁部には前記ガス拡散電極を囲繞しつつ前記セバレータと前記高分子電解質膜との間を充填してガスシールする熱硬化性樹脂シール剤が設けられてなることを特徴とする。

【0010】上記構成を有する本発明の固体高分子電解質燃料電池は、以下のような製造工程により製造される。

【0011】まず、緻密カーボン製の溝付きセバレータと該セバレータに接触するガス拡散層とを接着剤を介して窒素雰囲気中で焼成し、炭化することによって一体化させる。炭化することにより、電極とセバレータ間に良好な導電性が得られると共に、これらが強固に接合される。接着剤としては、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂等）にアルコール系の溶剤を加えて常温下で混練しペースト状にした樹脂ペーストが好適に用いられる。

【0012】なお、燃料電池積層体の最上部および最下部の単セルにおいてはセバレータの片面にガス拡散層を接合し、中間部の単セルにおいてはセバレータの両面にガス拡散層を接合する。

【0013】このようにしてセバレータの片面または両面に接合されたガス拡散層の上に、反応層成分のディスプレイをスクリーン印刷することによりガス反応層を形成し、セバレータおよびガス拡散電極（ガス拡散層+ガス反応層）からなる極室構造体を得る。

【0014】ガス反応層の厚さは40～50μm程度が好適である。ガス反応層成分のディスプレイは、触媒付カーボンに固体高分子電解質の成分であるイオン交換樹脂を混合して調製することができる。触媒としては白金が適しているが、メタノール等の炭化水素ガスより改質反応によって得られる水素リッチな改質ガスを電極に導入する場合、改質ガス中に微量の一酸化炭素の導入が避けられず、これによる白金が被毒されることを防止するため、白金とルテニウムあるいは白金とスズ等の合金として用いることが好ましい。

【0015】上記工程により、燃料電池積層体において積層すべき単セルの固体数に対応する数の極室構造体を予め作成しておく。

【0016】併せて、前記樹脂ペーストを中央部が開口された□の字形の金型に塗布して加熱圧縮することにより、□の字形のシール剤成形体（熱硬化性樹脂シート）を予め作成しておく。シール剤成形体の中央開口は、後述するように、極室構造体のガス拡散電極を収容配置す

るためのものであるから、該電極面積とほぼ同じ面積を有するように切り欠かれている。また、シール剤成形体の厚さは、ガス拡散電極の厚さよりもわずかに厚く成形するが、これは、後述するように、積層体加圧時に再び加熱するときにシール剤成形体がペースト状となって広がり、空間を確実に密封することができるようにするためである。

【0017】そして、シール剤成形体の両面に前記樹脂ペーストを塗布したものを高分子電解質膜の膜面周縁部に配置すると共に、膜面中央に前記極室構造体のガス拡散電極を配置して、該熱硬化性シートの中央開口内にガス拡散電極が収容されるようにして、単セルが形成される。

【0018】なお、□の字形に成形した熱硬化性樹脂シートを用いることなく、熱硬化性樹脂にアルコール系溶剤を添加して所定の粘性を有するものとして調製したペーストをガス拡散電極の周囲、セバレータと高分子電解質膜との間に、好ましくはガス拡散電極以上の厚さに塗布するようにしてもよい。

【0019】高分子電解質膜としては、ナフィオン（商品名、米国デュボン社）が特に好適であるが、このほか、たとえばPSSA-PVA（ポリスチレンスルホン酸-ポリビニルアルコール共重合体）やPSSA-EVOH（ポリスチレンスルホン酸-エチレンビニルアルコール共重合体）等を用いることも可能である。

【0020】上記のようにして得られる単セルを集電板を介して積層していくことにより、燃料電池積層体を得られる。

【0021】この積層体を熱硬化性樹脂シートの軟化温度（100～150℃）以上に加熱した炉内において圧接することにより、該熱硬化性樹脂シート自体およびその上に塗布した樹脂ペーストが軟化して流動状態となり、ガス拡散電極の周側部に密接し、セバレータと電解質膜との間に充填される。加熱終了後、放冷するに伴って、樹脂ペーストが硬化して、熱硬化性樹脂成形体となる。

【0022】

【作用】本発明の固体高分子電解質燃料電池の積層体においては、各単セル中のガス拡散電極側面が熱硬化性樹脂成形体によって完全にガスシールされている。また、セバレータとガス拡散層とが一体化されていることから集電抵抗が低減され、さらにガス電極間の樹脂ペーストによる接着によって単セル同士が強固に接合されるため、従来積層体を締め付けるために用いられていたボルト、ナット等の治具が不要となる。

【0023】

【実施例】本発明の固体高分子電解質燃料電池を次の製造工程により製造した。

【0024】ガス不透過性グラファイト板（緻密カーボンシート）の両面に、それぞれ直交する方向に延長する

10

20

30

40

50

ガス流路溝11、12を加工して、溝付きセバレータ10を形成した。

【0025】多孔質カーボンシートの市販品（厚さ0.8～1mm、大きさ100mm×100mm）を7.5重量%程度のPTFE水溶液に約2分間浸漬した後、不活性ガス雰囲気中で乾燥させることによって撥水化処理して、ガス拡散層13を形成した。

【0026】次いで、市販品フェノール樹脂（商品名：ベルパール（カネボウ株式会社製））の粉末2gに20ccのメタノールあるいはエタノールを常温下で加えて均一なペーストを調製し、この樹脂ペーストをガス拡散層13のセバレータ接合面に塗布してセバレータ10を貼着した後、窒素雰囲気中600℃以上の温度条件で焼成した。この結果、樹脂ペーストをなすフェノール樹脂が炭化され、セバレータ10とガス拡散層13とが強固に接合一体化された（図1）。接合後のガス拡散層の厚みは500～800μmであった。

【0027】さらに、触媒付カーボンに固体高分子電解質の成分であるイオン交換樹脂を混合して得た混合体を、ガス拡散層13のセバレータ10と反対側の面にスクリーン印刷することにより、厚さ40～50μmのガス反応層14を形成した。これにより、セバレータ10とガス拡散電極（ガス拡散層13+ガス反応層14）とからなる極室構造体15を得た（図2）。

【0028】一方、前記フェノール樹脂ペーストを、外枠120mm×120mm、内枠100mm×100mmの口の字形の金型に塗布し、約150℃で乾燥することにより、厚さ1.0mm前後のシート状に成形して、フェノール樹脂によるシール剤成形体16を作成した。

【0029】このシール剤成形体16の両面に、上記フェノール樹脂ペーストを接着剤として塗布し、室温放置による予備乾燥後、ガス拡散電極の周縁に配置すると共に、このようにして得られる極室構造体15の電極間に固体高分子電解質膜17を挟持して任意数の単セルを積層し、加圧治具にセットした（図3および図4）。高分子電解質膜としては、厚さ0.1～0.2mm、大きさ120mm×120mmのナフィオンを用いた。

【0030】積層体をセットした加圧治具を加熱炉に配置し、約150℃、2.5kg/cm²の印加荷重圧下で1時間加熱圧縮した。シール剤成形体をなすフェノール樹脂の軟化温度はほぼ150℃であるため、この加熱圧縮工程において該シール剤成形体が軟化してペースト状となり、ガス拡散電極と高分子電解質膜との間の隙間を完全に充填することができた。

【0031】加熱炉の温度を降温して、ガス拡散電極と高分子電解質膜との間に充填されたペースト状のフェノール樹脂を硬化させて成形体とした後、積層体内の各単セルのガスリークチェックを行った後、加圧治具を外した。

【0032】以上により製造された燃料電池積層体の構

成が図5に示される。すなわち、この燃料電池積層体20は、ガス拡散層13とガス反応層14とからなるガス拡散電極15間に高分子電解質膜17が挟持されてなる単セル18と、溝付きセバレータ17とが交互に積層されてなる。各単セルにおいては、ガス拡散電極15が高分子電解質膜17の膜面の中央部に接合され、高分子電解質膜17の膜面の周縁部にはガス拡散電極15を囲繞しつつセバレータ10と高分子電解質膜17との間を充填してガスシールする樹脂シール剤19が設けられている。

【0033】本実施例では、積層体の加熱圧縮時の印加荷重圧を2.5kg/cm²としたが、このような低い加圧条件であっても、セバレータとガス拡散電極間の接触抵抗は0.1～0.2Ω・cm²であった。これに対し、セバレータとガス拡散電極とを単純にプレスのみによって接合させる従来技術の場合には、10kg/cm²の加圧を行っても0.3Ω・cm²程度にしか接触抵抗を低減させることができない（図6）。これにより、セバレータとガス拡散層とを接着剤の炭化を介して一体化させる本発明においては、小さな印加圧であっても集電抵抗を十分に低減させることができることが実証された。

【0034】

【発明の効果】本発明による固体高分子電解質燃料電池においては、ガス拡散電極の周囲においてセバレータと高分子電解質膜との間に充填配置される熱硬化性樹脂成形体によって完全にガスシールされているので、ガスリークによる発電効率の低下をもたらすことがなく、また、水素と酸素との爆発的反応を未然に回避することができる。

【0035】さらに、単セルとセバレータとを接合して積層体を得るために従来技術のような締付治具を用いる必要がなく、積層体の小型軽量化が達成されると共に、締付圧の不均衡による電池性能むらが解消される。

【0036】また、接着剤となる樹脂ペーストを炭化させることによりガス拡散層とセバレータとが一体化されているため、これらの間の接触抵抗が大幅に低減されると共に、積層の際の印加圧を下げるので、ガス拡散層の多孔性が損なわれず、反応ガス輸送効率を低下させることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体高分子電解質燃料電池の製造における一工程を概略的に示す斜視図である。

【図2】図1の工程に引き続いて行われる製造工程を概略的に示す斜視図である。

【図3】図2の工程に引き続いて行われる製造工程を概略的に示す斜視図である。

【図4】図3の工程に引き続いて行われる製造工程であって燃料電池積層体を得る工程を概略的に示す斜視図である。

【図5】図1ないし図4の工程を経て製造される燃料電池積層体の構成を示す断面図である。

【図6】本発明および従来技術による燃料電池積層体における単セル積層時の印加圧とセパレータ／電極間の接触抵抗との関係を比較して示すグラフである。

【符号の説明】

10 溝付きセパレータ

13 ガス拡散層

* 14 ガス反応層

15 極室構造体

16 シール剤成形体

17 固体高分子電解質膜

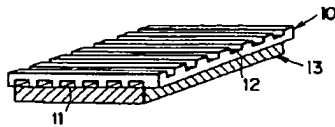
18 単セル

19 熱硬化性樹脂シール剤

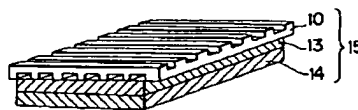
20 燃料電池積層体

*

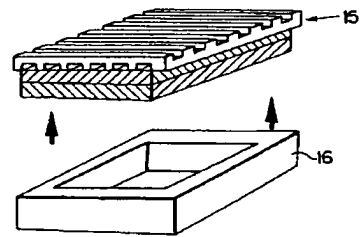
【図1】



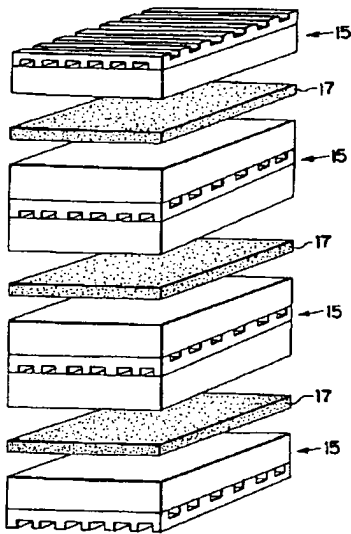
【図2】



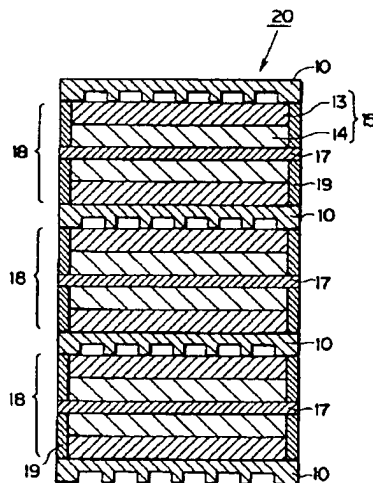
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

単セルでの抵抗印加圧依存曲線

